بررسی تأثیر افزودن کاتالیستTa_2O_5 بر رفتار هیدروژنی نانوکامپوزیت هیدرید منیزیم تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی*

مقاله علمی – پژوهشی

میلاد محرابی[۱] محمد رجبی[۲] سید جمال حسینی پور[۳]

چکیده

در سال‌های اخیر هیدروژن به عنوان سوخت مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان قرار گرفته است. با توجه به این که ذخیره سازی هیدروژن به صورت جامد ایمن‌ترین و پربازده‌ترین حالت محسوب می‌شود؛ پروژه‌های بسیاری در زمینه بهبود خواص هیدروژنی فلزات مختلف که در ذخیره سازی هیدروژن بیشترین ظرفیت را دارند؛ تعریف شده است. انواع ترکیبات حاوی نئوبیم در بسیاری از این پروژه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج مطلوب آن در مقالات متعددی ارائه شده است. با توجه به شباهت‌های بسیار زیاد عنصر تانتالیم از نظر خواص و شیمیایی و فیزیکی و با عنایت به این امر که از تانتالیم در بهبود خواص هیدروژنی فلزات به ندرت استفاده شده است؛ بر آن شدیم تا پس از مطالعه در مورد ترکیبات مختلف حاوی این عنصر، اکسید تانتالیم را به عنوان کاتالیزور در بهبود خواص هیدروژنی ترکیب هیدریدی MgH_2 مورد تحقیق و مطالعه و آزمون قرار دهیم. در این پژوهش، مواد کامپوزیتی با ترکیبات هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5، نمونه‌های MT1؛ و هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی ترکیب Ta_2O_5، نمونه‌های MT2؛ با آسیاکاری پودر هیدرید منیزیم و ترکیب اکسید تانتالیم، تهیه گردید. اثر افزودنی و زمان آسیاکاری بر ساختار هیدرید منیزیم شامل اندازه دانه، کرنش شبکه و اندازه ذره و همچنین خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت‌های حاصل ارزیابی گردید و با هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده مقایسه شد. نشان داده شد که افزودن ترکیب اکسید تانتالیم به هیدرید منیزیم در زمان اولیه آسیاب منجر به کاهش اندازه ذره از ۱۰/٦ به ۰/۲۷ میکرومتر در کامپوزیت هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم آسیاکاری شده برای ۳ ساعت (نمونه MT1-3) و به ۰/۲۵ میکرومتر در کامپوزیت هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم آسیاکاری شده برای ۳ ساعت (نمونه MT2-3) می‌گردد. بعنوان یک نتیجه، دمای واجذب هیدرید منیزیم فعال شده مکانیکی برای ۳ ساعت، از ٤۰۵ به ۳۸۲ درجه سانتیگراد برای کامپوزیت MT1-3 و به ۳۷۰ درجه سانتیگراد برای کامپوزیت MT2-3 کاهش یافته‌است. تغییر در میزان کاهش دما به عوامل مختلفی مانند درصد کاتالیزور و ترکیبات بین فلزی به‌وجود آمده حین آسیاکاری بستگی دارد.

واژه های کلیدی هیدرید منیزیم، ترکیب اکسید تانتالیم، دمای واجذب هیدروژن، آلیاژسازی مکانیکی.

Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen Treatment of Magnesium Hydride Nano-Composite Produced by Mechanical Alloying

M. Mehrabi M. Rajabi S.J. Hosseinipour

Abstract

In recent years the Hydrogen was considered as fuel by many researchers and scientists. Given that solid mode storage of Hydrogen is the safest and the most productive mode, many projects have been defined in the field of improving Hydrogen properties of the metals with the most capacity of Hydrogen Storage. The compositions of materials contain Niobium were used in many researches and the desired results were presented in multiple articles. According to the similarities of Tantalum to Niobium in chemical and physical properties, and by considering that there are rare researches about the effect of compositions of Ta on Hydrogen properties of metals, the decision of studying effects of Tantalum Oxide on MgH_2 as base metal was made after reading many articles about the compositions of Tantalum. In this research, the composite materials, with the compositions of MgH_2-10%wt Ta_2O_5, MT1 samples; and MgH_2-20%wt Ta_2O_5, MT2 samples; were prepared by ball milling of Magnesium Hydride and tantalum oxide powders. Effect of additive and ball milling time on structure of magnesium Hydride were evaluated, contains grain size, net strain and particle size and also the dehydrogenation properties of prepared composites. And were compared with ball milled pure Magnesium Hydride. It has been shown that the addition of Tantalum Oxide to Magnesium Hydride at the primary time of ball milling cause reduction in particle size from 10.6 to 0.27 μm in ball milled MgH_2-10%wt Ta_2O_5 for 3 hours (MT1-3 sample) and to 0.25 μm in ball milled MgH_2-20%wt Ta_2O_5 for 3 hours (MT2-3 sample). As a result, the dehydrogenation temperature of mechanical activated magnesium Hydride after 3 hours were reduced from 405 Cº to 382 Cº for MT1-3 and to 370 Cº for MT2-3. The change in amount of temperature reduction depends on numerous reasons such as the percent of catalyst and the metallic phase that has been formed during ball milling.

Key Words Magnesium Hydride, Tantalum Oxide composition, Hydrogen Desorption Temperature, Mechanical Alloying.

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۱۱/۲۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۲/۱۹ می‌باشد.

(۱) دانشجو، کارشناسی ارشد مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

(۳) دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

Email: m.rajabi@nit.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.70961

مقدمه

هیدروژن به دلیل ویژگی‌هایی که دارد مانند سازگاری با محیط زیست و قیمت پایین یکی از بهترین سوخت‌ها می‌باشد. مشکل اصلی استفاده از هیدروژن ذخیره سازی آن است. هیدریدهای فلزی در طی ۳۰ سال گذشته، توجه زیادی را برای ذخیره سازی ایمن و آسان هیدروژن به خود جلب کرده‌اند. در این بین، آلیاژ منیزیم و هیدریدهای پایه منیزیم به دلیل توانایی ذخیره سازی بالای هیدروژن، وزن مخصوص پایین و هزینه کمی که دارند، گزینه‌های مفیدی برای ذخیره سازی هیدروژن می‌باشند، اما سینتیک واجذب آهسته و دمای نسبتاً بالای واجذب (حدود ۵۷۳ k)، مانع کاربرد عملی آن‌ها شده است [1-4].

در دو دهه اخیر برای بهبود ویژگی‌های آلیاژهای منیزیم از تأثیر افزودن عناصر آلیاژی، تشکیل ساختار عدم تعادل به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و افزودن مواد کاتالیزوری، استفاده شده است [1,5-7].

ترکیبات حاوی فلزات انتقالی جدول تناوبی عناصر تأثیرات مطلوبی را بر خواص هیدروژنی هیدریدهای فلزی از خود نشان داده‌اند[31].

یکی از کاتالیست‌هایی که در سال‌های اخیر بطور عمده در بهبود رفتار جذب/ واجذب هیدروژن از هیدرید منیزیم مورد استفاده قرار گرفته است، فلوریدها و اکسید نایوبیوم بوده است که مطابق نتایج گزارش شده با سرعت بخشیدن به چرخه جذب و واجذب هیدروژن و همچنین بهبود رفتار هیدروژنی با کمک خواص کاتالیستی خود، یک گزینه مورد توجه در این زمینه می‌باشد [8-10]. تانتالیم و نایوبیم جزو عناصر انتقالی در جدول تناوبی می‌باشند که به‌صورت در هم آمیخته در مواد معدنی موجود هستند و در حال حاضر بطور عمده به‌صورت اکسیدهای فلزی وجود دارند. این دو اکسید شباهت‌های زیادی، از جمله رفتارهای شیمیایی، مقاومت در برابر واکنش‌های شیمیایی و شعاع اتمی یکسان؛ دارند [10]. اما تحقیقات انجام شده درباره خواص هیدروژنی ترکیبات حاوی تانتالیم بسیار محدود می‌باشد. لذا در این تحقیق سعی شده است به بررسی رفتار هیدروژنی اکسید تانتالیم پرداخته شود.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که اخیراً Ta_2O_5 نانوسایز شده توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این اکسید به دلیل ضریب شکست و ثابت دی الکتریک بالایی که دارد در ساخت سنسورهای گازی و خازن‌ها کاربرد زیادی دارد [11].

لی و همکارانش [12] نشان دادند آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با فلزات انتقالی نسبت به آسیاکاری هیدرید منیزیم خالص بر خواص واجذب هیدروژن موثرتر است.

در تحقیقی دیگر، گاسان و همکارانش [13] رفتار هیدروژن زدایی از هیدرید منیزیم خالص و همچنین هیدرید منیزیم در حضور ۵ درصد وزنی از (Nb، Va، Ti و گرافیت) آسیاکاری شده به مدت دو ساعت را مورد مطالعه قرار دادند. استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نوری برای مشخصه‌سازی مورفولوژی پودرها، تغییرات زیادی در اندازه ذرات و توزیع یکنواخت‌تر آن‌ها در نمونه‌های حاوی کاتالیزور نسبت به هیدرید منیزیم خالص نشان داد. همچنین روش گرماسنجی کالریمتری برای بررسی دمای هیدروژن زدایی، نشان داد که دمای واجذب در نمونه‌های حاوی کاتالیزور حدود ۵۰–۴۰ درجه سانتیگراد نسبت به هیدرید منیزیم خالص کمتر بوده است. که به عنوان یک نتیجه گزارش کردند که کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه در اثر افزودن ترکیبات کاتالیزوری منجر به کاهش دمای واجذب شده است.

در تحقیقی دیگر وارین و همکارانش [14] به بررسی اثر آسیاکاری بر دمای واجذب هیدروژن پرداختند. برای این کار، آن‌ها هیدرید منیزیم را در زمان‌های مختلف (۱۵ دقیقه، ۱ ، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ساعت) آسیاکاری کردند. آن‌ها نشان دادند که تشکیل فاز شبه پایدار گاما پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری رخ می‌دهد. همچنین با افزایش زمان آسیاکاری کاهش اندازه دانه فاز β-MgH_2، مشاهده می‌شود. آسیاکاری مکانیکی با ایجاد عیوب ساختاری موجب تسهیل واجذب هیدروژن می‌گردد. بنابراین، به این نتیجه رسیده‌اند که تشکیل فاز گاما، کاهش اندازه دانه و کاهش اندازه ذرات عوامل موثر بر کاهش دمای واجذب در اثر آسیاکاری مکانیکی هستند.

در فعالیتی دیگر، هانگ و همکارانش [7] خواص ذخیره سازی هیدروژن آلیاژ $90(Mg–23.5Ni)–10Ta_2O_5$ تهیه شده به روش ریسندگی مذاب را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها پس از تهیه آلیاژ آن را به وسیله آسیاب گلوله‌ای به صورت پودر در آوردند. با مقایسه خواص هیدروژنی متوجه شدند که نرخ هیدروژن دهی در آلیاژ $(Mg\text{-}23.5Ni)\text{-}10Ta_2O_5$ به دلیل تأثیر کاتالیستی Ta_2O_5 نسبت به آلیاژ Mg–23.5Ni سریع‌تر است.

در پروژه حاضر، اثر افزودن ترکیب اکسید تانتالیم و همچنین تأثیر زمان آسیاکاری بر خواص دفع هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم که توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده است؛ مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، دو نسبت وزنی مختلف ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از ترکیب اکسید تانتالیم همراه با هیدرید منیزیم در آسیاب گلوله‌ای پرانرژی برای زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری شد و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت حاصل تعیین و با هیدرید منیزیم خالص مقایسه گردید.

مواد و روش پژوهش

پودرهای هیدرید منیزیم با خلوص ۹۹ درصد از شرکت سیگما آلدریچ و همچنین پودر Ta_2O_5 با خلوص ۹۹/۹۹ درصد برای استفاده به عنوان کاتالیزور از شرکت آلفا ایسر تهیه شدند. سپس تحت شرایط خلا نسبت‌های وزنی مورد نظر از ترکیب Ta_2O_5 با ترازو جداسازی شده و برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $MgH_2\text{-}10wt\%\ Ta_2O_5$ و $MgH_2\text{-}20wt\%\ Ta_2O_5$، با هیدرید منیزیم تحت آسیاکاری قرار گرفته‌اند. آلیاژسازی مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با پودر ترکیبات کاتالیزوری در یک آسیاب گلوله‌ای مدل Retsch PM100 تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ و در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت انجام شد. با گلوله از جنس فولاد زنگ نزن و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت دوران ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. جهت مقایسه، پودر هیدرید منیزیم خالص نیز با شرایط مشابه آسیاب گردید.

تغییرات فازی ترکیبات کامپوزیتی توسط روش تفرق اشعه ایکس به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD-Philips PW 3710) با تابش $Cu\text{-}K_\alpha$ با نرخ اسکن ۰/۰۲°/min در محدوده زاویه $5° < 2\theta < 80°$ تعیین شد. مقادیر اندازه دانه و کرنش شبکه هیدرید منیزیم بتا با بررسی میزان پهن شدگی پیک‌های تفرق اشعه ایکس و به روش ویلیامسون- هال [15] مطابق رابطه زیر بدست آمد:

$$\beta\ \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin\theta \qquad (1)$$

که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس ($\lambda = 1.5406\ °A$)، A مقداری ثابت، ε کرنش شبکه، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و d اندازه دانه است. ε و d دو مجهول رابطه ویلیامسون هال هستند. برای بدست آوردن آن‌ها لازم است نمودار خط $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ رسم شود. θ و β و λ داده‌های اولیه حاصل روش و نتایج حاصل از آزمون XRD می‌باشند. شیب خط حاصل و عرض از مبدأ آن عبارت‌های حاوی ε و d را می‌دهند. در نتیجه مقادیر مجهول به دست می‌آیند.

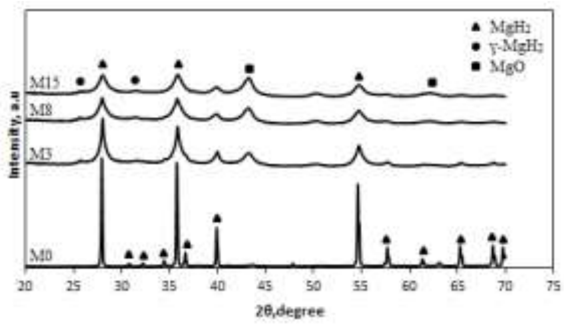
تغییر مورفولوژی ذرات پودر در حین آلیاژسازی مکانیکی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Te-Scan, MIRA3) مورد مطالعه قرار گرفت. متوسط اندازه ذرات پودر با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری MIP Image Analyzer از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی محاسبه شد. در نهایت، جهت تعیین دمای واجذب هیدروژن، از آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت SANAF ایران و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه و تحت اتمسفر نیتروژن خالص (۹۹/۹۹۹) استفاده شد.

نتایج و بحث

هیدرید منیزیم خالص

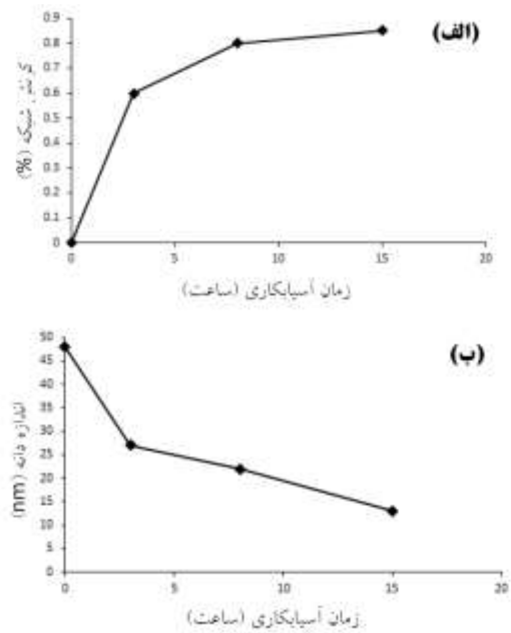
شکل (۱)، نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) هیدرید منیزیم اولیه (آسیاب نشده) و همچنین هیدرید منیزیم آسیاکاری شده در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری پیک‌های مربوط به

بتا–هیدرید منیزیم پهن‌تر شده و شدت آن‌ها کاهش یافته است. پس از ۳ ساعت آسیاکاری، پیک‌های مربوط به فاز گاما–هیدرید منیزیم به وجود آمده است. این فاز با ساختار اورترومبیک یک فاز پلی مورفیک شبه پایدار از بتا–هیدرید منیزیم است و معمولاً در اثر فشار بالای ناشی از برخورد گلوله‌های فلزی با ذرات پودر (p>2.5GP) به وجود می‌آید. لازم به ذکر است که با افزایش زمان آسیاب، مقدار فاز گاما–هیدرید منیزیم نیز به مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد هرچند که شدت پیک‌های مرتبط با آن بسیار کمتر از پیک‌های بتا–هیدرید است [14-17]. فاز گاما– هیدرید منیزیم بر خواص واجذب هیدرید منیزیم اثرگذار است ولی با توجه به مقدار ناچیز آن نمی‌تواند عامل مهمی در تغییر دمای واجذب باشد [5]. تفرق اشعه ایکس همچنین تشکیل اکسید منیزیم (MgO) در حین آسیاکاری را نشان می‌دهد که شدت آن با افزایش زمان آسیاب افزایش یافته است. این مساله به دلیل واکنش-پذیری و حساسیت بالای هیدرید منیزیم نسبت به اکسیژن، علیرغم استفاده از اتمسفر آرگون است [18-21].



شکل ۱ آنالیز پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم خالص آسیاب نشده و آسیاب شده در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت

از پهن شدن پیک ها با افزایش زمان آسیاکاری مطابق نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت که اندازه دانه کاهش پیدا کرده است و یا کرنش‌های درون شبکه ایجاد شده است [5,16]. در شکل (۲) تغییر اندازه دانه و کرنش شبکه بتا–هیدرید منیزیم در زمان‌های مختلف آسیاکاری نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود اندازه دانه و کرنش شبکه در طول آسیاکاری به ترتیب روند کاهشی و افزایشی دارند.

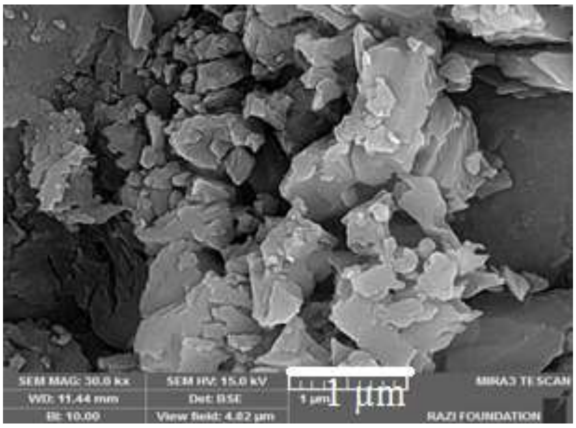


شکل ۲ الف) تغییر کرنش شبکه و ب) تغییر اندازه دانه بتا–هیدرید منیزیم بر حسب زمان آسیاب محاسبه شده به روش ویلیامسون–هال

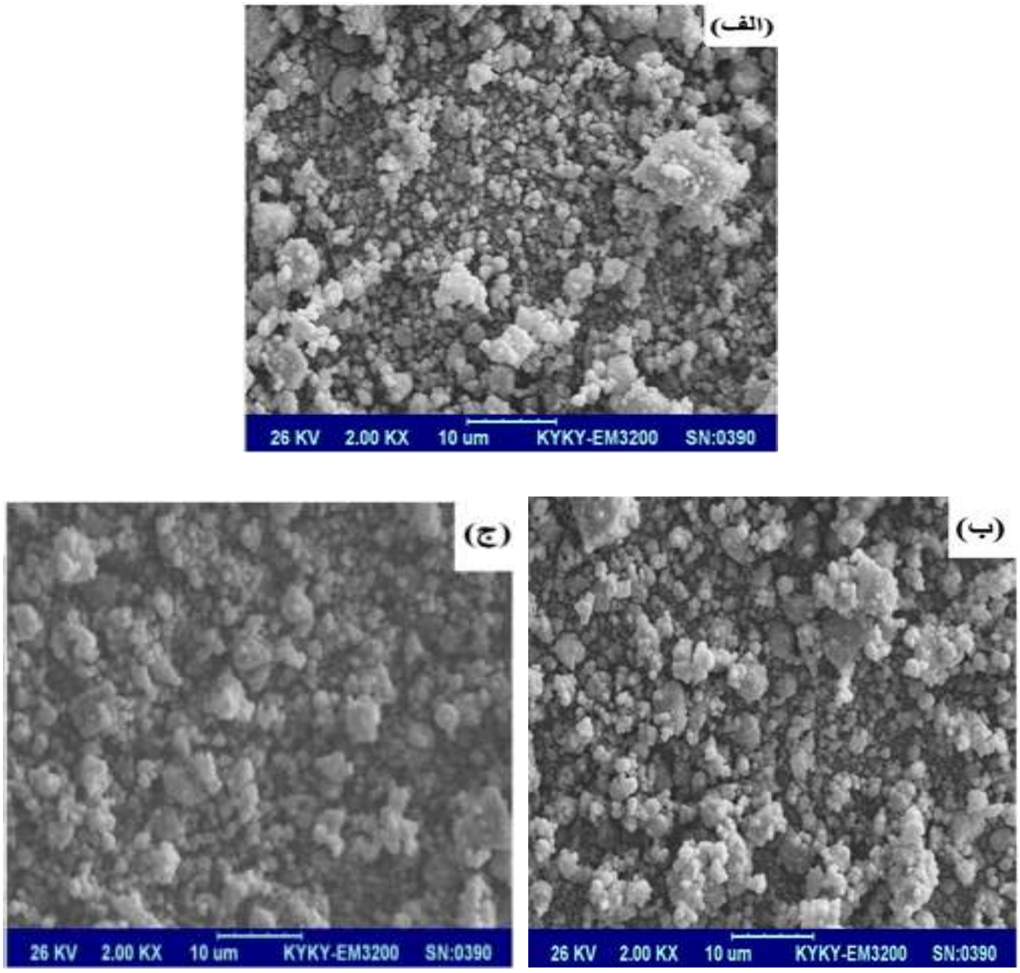
در شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی ذرات پودر هیدرید منیزیم در حالت آسیاب نشده را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است شکل ذرات پودر نامنظم بوده و دارای توزیع نسبتاً نرمالی از اندازه ذرات است.

اندازه ذرات پودر در اثر آسیاکاری به مدت ۳ ساعت مطابق شکل (٤–الف) بطور قابل توجهی کاهش یافته است. بررسی مورفولوژی پودر نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاب از ۳ به ۸ ساعت (شکل ٤–ب)، روند کاهشی اندازه ذرات با شدت کمتر ادامه داشته اندازه ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر شده است. همچنین در اثر آسیاکاری تا حدودی از شکل نامتقارن ذرات کاسته شده و از شکل‌هایی با گوشه‌های تیز تا حدودی به شکل کروی نزدیک‌تر شده است. پدیده آگلومره شدن نیز با افزایش زمان آسیاکاری در تصاویر به وضوح قابل مشاهده است. مقدار و اندازه‌ی این آگلومره شدن در زمان ۸ ساعت نسبتاً زیاد بوده و با افزایش زمان آسیاب به

۱۵ ساعت (شکل ٤-ج) تا حدودی از مقدار آن کاسته می-شود. اما اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب از ۸ تا ۱۵ ساعت تغییر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد.

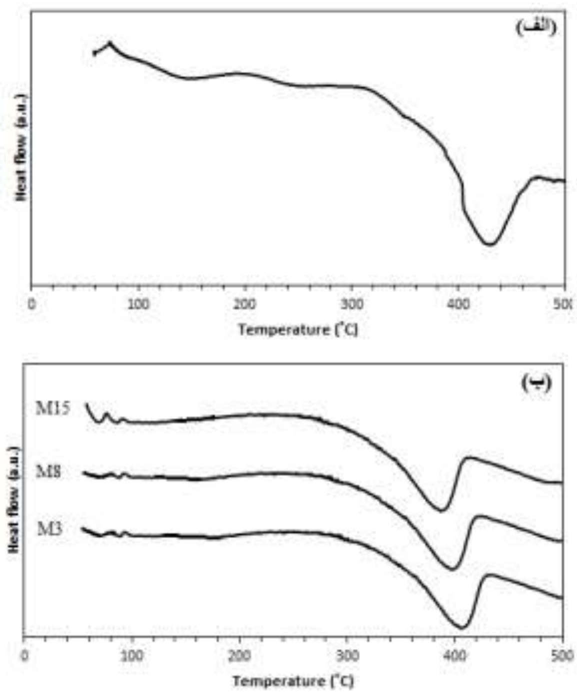


شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدرید منیزیم آسیاکاری نشده



شکل ٤ تصاویر میکروسکوپ الکترونی(SEM) از مورفولوژی پودر هیدرید منیزیم در زمان‌های، الف) ۳ ساعت ، ب) ۸ ساعت و ج) ۱۵ ساعت

در شکل (۵) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی (DSC) مربوط به پودر هیدرید منیزیم آسیاب شده برای زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت نشان داده شده است. نرخ گرمایش پایین‌تر در این آزمون پیک ایجاد شده را در دمای پایین‌تر ایجاد می‌کند و در مقایسه با مقالات مشابه دمای بدست آمده برای هیدرید منیزیم خالص منطقی می‌باشد [31]. همچنین نتیجه آنالیز حرارتی هیدرید منیزیم خالص نیز برای مقایسه در این شکل آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود دمای واجذب هیدروژن از ٤٣١ درجه سانتیگراد قبل از آسیاکاری به ٤٠٥، ٣٩٦ و ٣٩٠ درجه سانتیگراد به ترتیب بعد از ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری کاهش یافته است.



شکل ۵ نمودارهای آنالیز DSC برای: الف) نمونه‌های هیدرید منیزیم اولیه و ب) آسیاب شده در زمان‌های متفاوت

جهت بررسی دقیق‌تر، نتایج بدست آمده از آزمون‌های مختلف در جدول (۱) خلاصه شده است. لازم به ذکر است که متوسط اندازه ذرات به کمک نرم افزار MIP Image Analyzer و از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محاسبه شده است. همچنین اندازه دانه و میزان کرنش شبکه با تحلیل پیک‌های تفرق اشعه ایکس به کمک رابطه ویلیامسون-هال بدست آمده است.

همانگونه که مشاهده می‌شود ۳ ساعت آسیاکاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه از ٤٨ به ۲۷ نانومتر شده است. و در ادامه با افزایش زمان آسیاب به ۸ و ۱۵ ساعت، اندازه دانه به ترتیب به ۲۲ و ۱۳ نانومتر کاهش می‌یابد. با کاهش اندازه دانه می‌توان انتظار داشت دمای واجذب کاهش یابد. زیرا، با کاهش اندازه دانه مرزدانه‌ها، که به علت بی‌نظمی بیشتر نسبت به دانه، مکان‌های مناسبی برای جوانه زنی و رشد فاز هیدرید می‌باشند، افزایش می‌یابند و مسیر نفوذ و یا خروج هیدروژن کاهش یافته و حرکت اتم‌های هیدروژن در مسیرهای راحت‌تر و سریعتر مرزدانه‌ای (نسبت به درون دانه) صورت می‌گیرد [3,14,22,23].

همانطور که قبلا اشاره شد، با افزایش زمان آسیاکاری میزان کرنش شبکه روند افزایشی داشته است. همچنین اندازه ذره از ۳۵ میکرومتر، قبل از آسیاکاری، به ١٠/٦، ٣/١ و ١/٤ میکرومتر به ترتیب پس از زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری کاهش یافته است. نتایج حاصل از تحقیقات همچنین نشان داده است که در ذرات ریزتر (حد بحرانی آن را ۲ میکرومتر اعلام نمودند) به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم (سطح مؤثر) بیشتر، طول مسیری که هیدروژن در مرحله نفوذ حجمی طی می‌کند کوتاه‌تر بوده و سهم بیشتری از یک ذره پودر به هیدرید تبدیل می‌شود در مرحله واجذب پیوندهای هیدرید در درون آن‌ها، راحت‌تر و در دماهای پایین‌تر شکسته شده و واجذب صورت می‌گیرد [16,20,24].

جدول ۱ میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) برای هیدرید منیزیم خالص قبل و بعد از آسیاکاری مکانیکی در زمان‌های مختلف

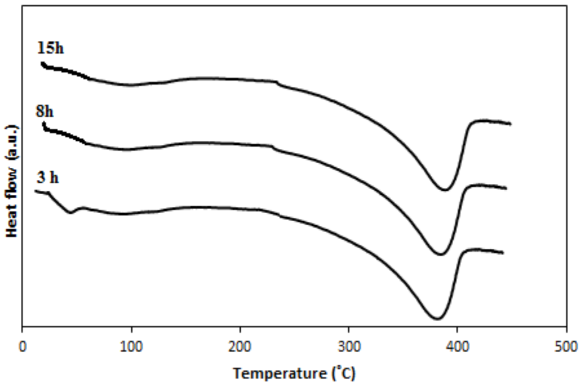
Time, h	Phase	D, μm	d, nm	E, %	T, C
0	β	35	48	0	431
3	B,γ,MgO	10.6	27	0.6	405
8	B,γ,MgO	3.1	22	0.8	396
15	B,γ,MgO	1.4	13	0.85	390

ترکیبات کامپوزیتی

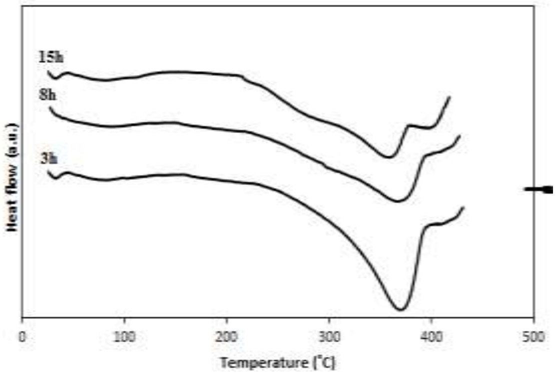
در شکل (٦) و (٧) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به دو گروه مختلف کامپوزیت‌ها نشان داده شده است. همانطور که در شکل (٦) مشاهده می‌شود افزودن ترکیب ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم به هیدرید منیزیم و آلیاژسازی مکانیکی آن در زمان‌های مختلف آسیاکاری منجر به کاهش دمای واجذب هیدروژن نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در زمان‌های مشابه شده است. بطوریکه از ٤٠۵ به ۳۸۲ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-3، از ۳۹٦ به ۳۸۵ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-8 و از ۳۹۰ به ۳۸۹ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-15 کاهش می‌یابد. همچنین مطابق شکل (٧) روند کاهش دما در نمونه‌های MT2-3، MT2-8 و MT2-15 با شدت بیشتر نسبت به کامپوزیت‌های گروه MT1، به ترتیب دماهای ۳۷۰، ۳٦۹ و ۳٦۰ درجه سانتیگراد را در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهند.

جهت شناسایی علل این کاهش دما، از نتایج تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.

شکل (۸)، الگوی تفرق اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌های گروه MT1 و MT2 سنتز شده در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت را نشان می‌دهد. فاز شبه پایدار گاما-هیدرید منیزیم، در هر دو گروه از نانوکامپوزیت‌ها پس از ۳ ساعت آسیاکاری قابل مشاهده است. طبق مطالعات انجام شده مقدار فاز هیدرید منیزیم گاما با افزودن کاتالیست‌های فلزی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی کاهش می‌یابد [13]. این فاز که به دلیل شبه پایدار بودن دمای واجذب پایین‌تری از فاز بتا- هیدرید منیزیم دارد، می‌تواند بر خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم تأثیرگذار باشد. دلیل تأثیر فاز گاما بر دمای واجذب فاز بتا، انقباض حجم و اعمال تنش بر توده بتا- هیدرید منیزیم ذکر شده است [5,16]. کرنش اعمالی ایجاد شده از طریق فاز گاما باعث کاهش پایداری فاز بتا و در نتیجه بهبود سینتیک جذب و واجذب می‌گردد. همچنین فاز شبه پایدار گاما-هیدرید منیزیم، دارای آنتالپی دفع هیدروژن پایین‌تری نسبت به هیدرید منیزیم بوده که می‌تواند ترمودینامیک دفع هیدروژن را تحت تأثیر قرار دهد [25,26]. اما همانطور که قبلا اشاره شد، با توجه به مقدار کم آن نمی‌توان وجود آن را عامل اصلی در بهبود خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم دانست [25]. در هر دو نمونه کامپوزیتی، پس از زمان اولیه آسیاب فاز اکسید منیزیم مشاهده می‌شود.



شکل ٦ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم بعد از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی



شکل ۷ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم –۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم بعد از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

فاز اکسید منیزیم در نتایج تفرق اشعه ایکس هر دو نمونه کامپوزیتی مشاهده می‌گردد. این فاز با تشکیل لایه‌های اکسیدی در سطح، لایه‌هایی تشکیل می‌دهد که از

خروج اکسیژن و جوانه زنی منیزیم از هیدرید منیزیم جلوگیری نموده و بر خواص واجذب هیدروژن اثر منفی دارد [19-21]. همانگونه که در الگوهای پراش ایکس هر دو گروه از نمونه‌های کامپوزیتی، مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاب شدت پیک‌های MgO بیشتر شده است. در واقع با افزایش زمان آسیاب با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح ذرات، اکسیداسیون شدت بالاتری می‌یابد [5].

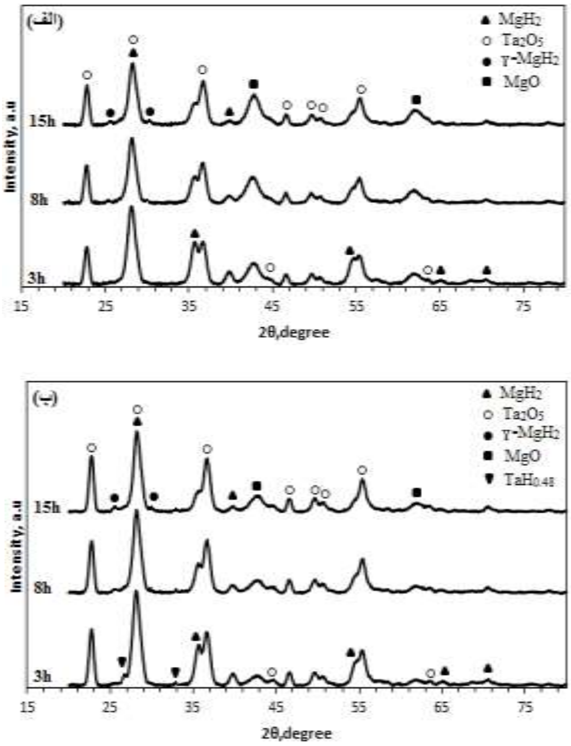
اما با مقایسه الگوهای پراش در شکل‌های (۸- الف و ب)، مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های MgO در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 بیشتر از نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی Ta_2O_5 در زمان‌های مشابه آسیاکاری است که می‌تواند به دلیل درصد بالاتر ترکیب اکسیدی تانتالیم باشد که به علت خواص کاتالیستی خود از اکسیداسیون شدید سطوح تازه ایجاد شده منیزیم در اثر آسیاکاری، جلوگیری می‌کند.

همچنین در آنالیز پراش ایکس نمونه‌های هیدرید منیزیم حاوی ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم هیچ ترکیبی بین فلزی دیگری مشاهده نشده است که می‌توان مقدار کم افزودنی (۱۰ درصد وزنی) را عامل آن دانست. اما در نتایج آنالیز نمونه‌های هیدرید منیزیم حاوی ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم، پیک‌های نسبتاً ضعیفی از ترکیب هیدردیدی $TaH_{0.48}$ پس از ۳ ساعت آسیاکاری مشاهده شده است که با افزایش زمان آسیاکاری تغییر قابل توجهی در پیک‌های آن مشاهده نمی‌شود. هیدرید تانتالیم یک ترکیب هیدریدی آمورف است که سبب بهبود دمای واجذب می‌شود [27].

شدت پیک‌ها در همه نمونه‌های مورد بررسی، با افزودن کاتالیست نسبت به هیدرید منیزیم خالص، کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش اندازه دانه در اثر افزودن کاتالیست است. همچنین شدت پیک‌ها در نمونه‌های MT2 نسبت به نمونه‌های MT1 در زمان مشابه آسیاکاری کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده کاهش اندازه دانه نمونه‌های سنتز شده نسبت به هیدرید منیزیم خالص و کاهش بیشتر در نمونه‌های MT2 نسبت به نمونه‌های MT1 می‌باشد.

مطابق گزارش سیم چی و همکاران [5] کاتالیست‌های اکسیدی در فرایند آسیاکاری مانند گلوله‌های کوچک عمل کرده و موجب کاهش بیشتر اندازه دانه و اندازه ذره در فرایند آسیاکاری می‌شوند. همچنین هانگ و همکارانش [7] در بررسی‌های خود بر روی خواص هیدروژنی آلیاژی از Ta_2O_5 گزارش کردند که این کاتالیست اکسیدی ترکیبی ترد و شکننده دارد، بنابراین می‌تواند به خردایش بیشتر هیدردید منیزیم کمک کند. به همین دلیل، در نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به هیدرید خالص اندازه دانه کاهش یافت. از طرف دیگر، این طور به نظر می‌رسد که در نمونه‌های MT2 به دلیل درصد بالاتر ترکیب اکسیدی Ta_2O_5 موجب کاهش بیشتر اندازه دانه شده است.

اندازه دانه و کرنش شبکه محاسبه شده به روش ویلیامسون هال نیز کاهش بیشتر اندازه دانه در نمونه‌های MT2 را تأیید می‌کند. نتایج مقادیر میانگین اندازه دانه و کرنش شبکه محاسبه شده به روش ویلیامسون–هال [15] در جدول (۲) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه کامپوزیتی با افزایش زمان آسیاب اندازه دانه روند کاهشی را نشان می‌دهد. همچنین در نمونه MT2-15 با کاهش اندازه دانه به ۸/۶۱ نانومتر کاهش بیشتری نسبت به نمونه MT1-15 با اندازه دانه ۱۲/۲۷ نانومتر دیده می‌شود. در هر دو حالت با افزایش زمان آسیاب، میزان تغییرات کرنش شبکه روند مشخصی را از خود نشان نداده است. با این حال بر اساس مطالعات سیم چی و همکاران [5]، کرنش شبکه زمانی بر دمای واجذب و خواص هیدروژنی تأثیر گذاری مستقیم و مهم دارد که به مقدار حداقل ۰/۹ درصد برسد. با توجه به مقادیر کرنش بدست آمده در این پژوهش می‌توان گفت که کرنش شبکه در نمونه‌های MT1 ، با مقادیر بیشتر، می‌تواند نقش مهمی‌تری را در بهبود خواص هیدروژنی داشته باشد.

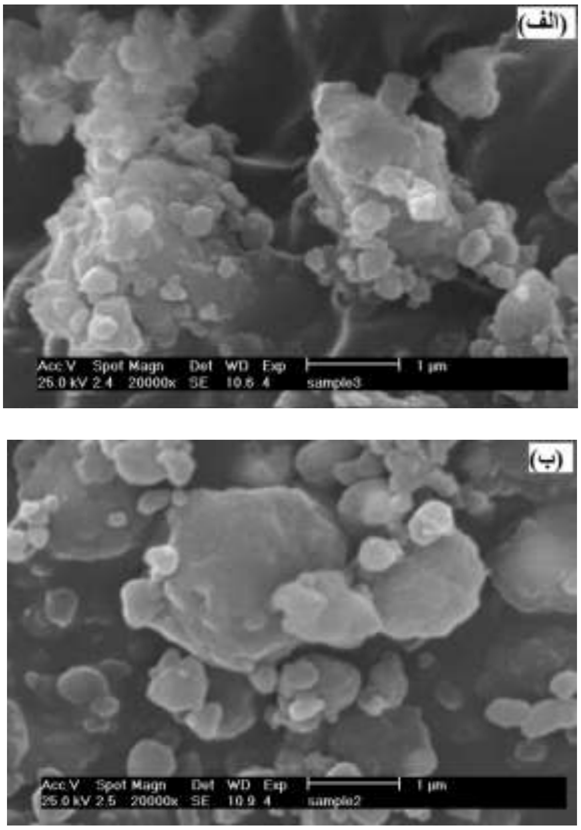


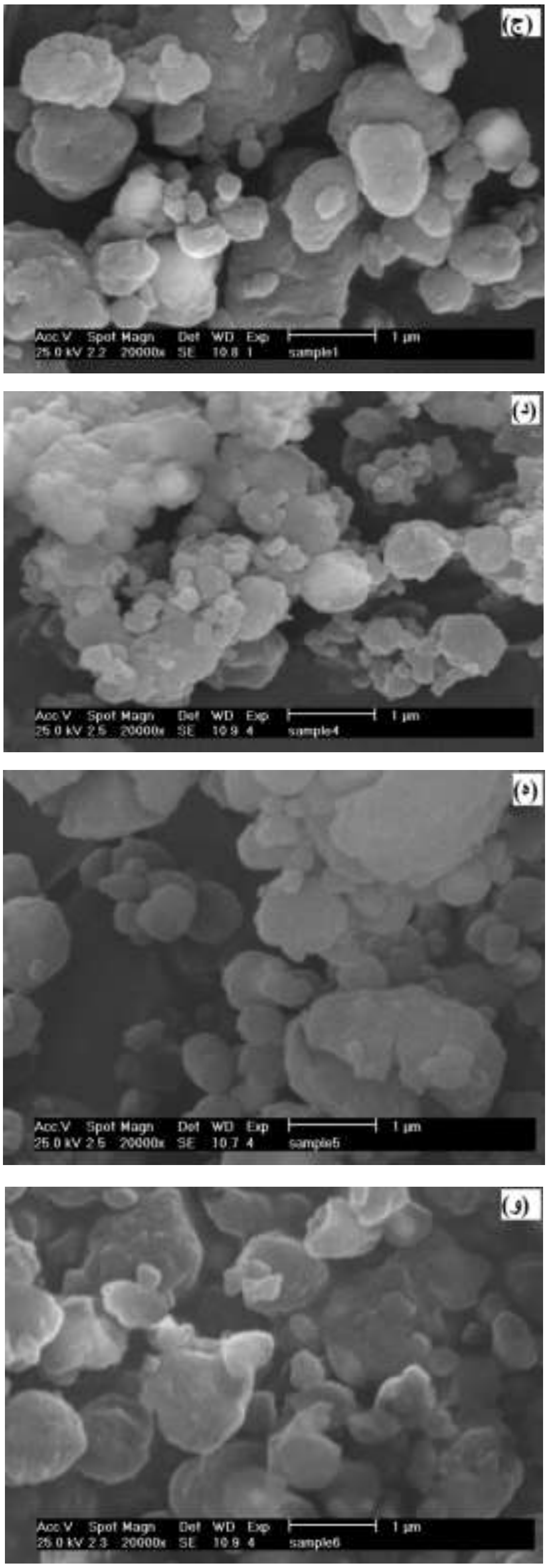
شکل ۸ الگوی تفرق اشعه ایکس ترکیبات کامپوزیتی، الف) هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم و ب) هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم، پس از آسیاکاری در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت

جدول ۲ میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) ترکیبات کامپوزیتی بعد از آلیاژسازی مکانیکی

Time, h	D, μm	d, nm	E, %	T, □C
MT1-3	0.27	13.3	2	382
MT1-8	0.31	12.6	1.5	385
MT1-15	0.36	12.27	1.8	389
MT2-3	0.25	10.83	1.2	370
MT2-8	0.34	10.74	1.74	369
MT2-15	0.38	8.61	0.91	360

در شکل (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت‌های سنتز شده بعد آسیاکاری نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، اندازه ذرات پودر در اثر آسیاب کاهش یافته است و همچنین افزودن کاتالیزور باعث ریزتر شدن اندازه ذره نسبت به نمونه هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در زمان مشابه، می‌شود. نتایج عددی مربوط به پارامترهای میانگین اندازه ذرات بدست آمده از نرم افزار MIP Image Analyzer (جدول ۲) کاهش شدیدی در اندازه ذرات در هر دو نمونه کامپوزیتی بعد از ۳ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهد. اینطور به نظر می‌رسد که مقدار کمی از هر دو نوع کاتالیزور تأثیر قابل توجهی بر روند آسیاکاری مکانیکی داشته است. بررسی مورفولوژی پودرهای کامپوزیتی نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاب از ۳ به ۸ ساعت، تغییر قابل توجهی در اندازه ذره بوجود نیامده است. همچنین در نمونه‌های MT1 و MT2 با افزایش زمان آسیاب، و به دلیل وقوع پدیده آگلومره شدن اندازه ذره افزایش می‌یابد که خود می‌تواند تأثیر منفی بر دمای واجذب داشته باشد. اما به دلیل افزایش جزئی در اندازه ذرات، تأثیر منفی آن بسیار کم می‌باشد. کمترین میزان اندازه ذره در نمونه MT2-3 با اندازه ذره ۰/۲۵ میکرومتر مشاهده شده است.





شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های الف) MT1-3، ب) MT1-8، ج) MT1-15، د) MT2-3، ه) MT2-8، و) MT2-15 در بزرگنمایی یکسان

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مختلف، کاهش دمای واجذب در ابتدا مربوط به تأثیر آسیاکاری (کاهش تا ۳۹٦°C) می‌باشد که به چند دلیل عمده است:

۱. تشکیل فاز شبه پایدار گاما–هیدرید منیزیم.

۲. مسیر کوتاه تر برای انتشار هیدروژن در اثر پالایش اندازه ذرات.

۳. تجمع کرنش شبکه که بر آنتالپی دفع، دمای هیدروژن زدایی و انرژی فعالسازی انتشار هیدروژن اثر می‌گذارد [5,21,29,30].

اما در ادامه با مقایسه نتایج آنالیز حرارتی نمونه‌های کامپوزیتی با نمونه‌های هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده برای مدت زمان مشابه، می‌توان کاهش دمای بیشتری در نمونه‌های کامپوزیتی مشاهده کرد، که به علت تأثیر افزودن کاتالیست‌ها بر روند هیدروژن زدایی است. کاتالیست Ta_2O_5 یک ترکیب اکسیدی ترد و شکننده است که می‌تواند به خردایش بیشتر ذرات منیزیم در طی فرایند آسیاکاری کمک کند. در واقع Ta_2O_5 به دو روش می‌تواند فرایند جذب/ دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم را بهبود دهد:

۱. خردایش بیشتر ذرات منیزیم و کوتاه‌تر شدن فاصله نفوذ و مسافت انتشار اتم‌های هیدروژن.

۲. از طریق ایجاد عیوب در سطح و داخل عناصر منیزیم که شرایط هسته زایی را تسهیل می‌کند [28].

که این عوامل مشابه تأثیر آسیاکاری بر تغییر اندازه ذرات می‌باشد که نشان دهنده تسهیل خردایش ذرات در اثر افزودن ترکیب Ta_2O_5 و خاصیت کاتالیستی آن می‌باشد.

وارین و زاچکو تأثیر اساسی و مهم اندازه ذره بر خواص واجذب را وقتی اندازه ذره به کمتر از یک مقدار بحرانی (2 µm) برسد را گزارش دادند [6]. در کار حاضر نیز متوسط اندازه ذرات پودر پس از ۳ ساعت آسیاکاری در همه نمونه‌ها به کمتر از 2 µm کاهش پیدا کرده است که عامل اصلی کاهش شدید دمای واجذب هیدرید منیزیم است. اما طبق نتایج ارائه شده بر اساس اندازه ذره و مقایسه با دمای واجذب، مشاهده شده است نمونه MT2-3 با داشتن کمترین اندازه ذره (۰/۲۵ میکرومتر) با دمای واجذب ۳۷۰ درجه سانتیگراد، دارای کمترین دمای واجذب نمی‌باشد که این نشان دهنده تأثیر

عوامل دیگر نیز می‌باشد. بنابراین تغییرات اندازه ذره تنها عامل موثر بر دمای واجذب نیست. با افزایش زمان آسیاکاری اندازه ذره در هر دو نانوکامپوزیت به مقدار جزئی افزایش می‌یابد. در حالی که در نانو کامپوزیت‌های MT2 با افزایش زمان آسیاب اندازه دانه کاهش و میزان دمای واجذب نیز روند کاهشی دارد اما در نانوکامپوزیت های MT1 اگرچه اندازه دانه کاهش و میزان کرنش شبکه به مقدار بهینه می‌رسد با این حال دمای واجذب افزایش می‌یابد. تغییر مقدار جزئی در اندازه ذره نمی‌تواند عامل اصلی افزایش دمای واجذب باشد. برای بررسی منشا اختلاف دمایی مشاهده شده باید ترکیبات بین فلزی بوجود آمده در حین آسیاکاری را نیز مورد بررسی قرار داد.

مطابق پیک‌های آنالیز حرارتی (شکل های ٦ و ٧) در دو نوع نانو کامپوزیت، دمای پیک‌های واجذب در نمونه‌های MT1 بیشتر از نمونه‌های MT2 می‌باشد. با مقایسه نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (شکل های (٨- الف و ب)) همانطور که قبلاً اشاره شد، شدت پیک‌های فاز MgO (با تأثیر منفی بر دمای واجذب)، در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 بیشتر از نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی Ta_2O_5 در زمان-های مشابه آسیاکاری است که این می‌تواند یکی از دلایل بیشتر بودن دمای واجذب در نمونه‌های MT1 نسبت به نمونه‌های MT2 باشد. از طرفی دیگر، نانو کامپوزیت‌های MT2 نسبت به نانو کامپوزیت‌های MT1 علاوه بر فازهای MgO و گاما–هیدرید منیزیم دارای ترکیب هیدریدی $TaH_{0.48}$ نیز می‌باشد.

تانتالیم دارای قابلیت حلالیت و نفوذ مقدار زیادی هیدروژن است که به دلیل ارزان بودن و ضریب نفوذ پذیری بالای هیدروزن یک گزینه پیشرو برای جداسازی هیدروژن می‌باشد. حلالیت بالای هیدروژن در تانتالیم موجب گسترش شبکه فلز شده و ایجاد تنش‌هایی می‌کند که باعث شکننده و ترد شدن فلز می‌شود [28]. بنابراین هیدریدهای تانتالیم روند خردایش را تسهیل می‌کنند و به کاهش دمای واجذب کمک می‌کنند.

علاوه بر این، دایسکی و همکارانش [27] به بررسی خواص کاتالیستی یک ترکیب هیدریدی از تانتالیم بر خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم پرداختند و در بررسی‌های خود به این نتیجه رسیدند که جذب هیدروژن در نمونه هیدریدی Mg-Ta نسبت به MgH_2 در دماهای پایین-تری شروع شده است که به دلیل اثر کاتالیستی ترکیب هیدرید تانتالیم در بهبود رفتار هیدروژنی هیدرید منیزیم می‌باشد.

بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده، ترکیب هیدرید تانتالیم تشکیل شده در حین آسیاکاری نمونه‌های MT2، تأثیر مثبتی بر دمای واجذب هیدروژن داشته و پایین‌تر بودن دمای واجذب در نمونه‌های MT2 نسبت به MT1 قابل توجیه است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کامپوزیت‌هایی با ترکیب MgH_2-10wt% Ta_2O_5 (کامپوزیت MT1) و MgH_2 -20wt% Ta_2O_5 (کامپوزیت MT2) به روش آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۳، ۸ و ۱۵ ساعت تهیه شدند و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن آن‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مهمترین نتایج بدست آمده از این پژوهش عبارتند از:

۱. بیشترین تغییرات در اندازه دانه و اندازه ذره در زمان اولیه آسیاکاری مشاهده می‌شود.

۲. ترکیبات کاتالیزوری حاوی Ta_2O_5 باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه دانه و اندازه ذرات شده است.

۳. نانوکامپوزیت‌های MgH_2-20wt% Ta_2O_5 با درصد بالاتر کاتالیست اکسیدی و ترد Ta_2O_5 دارای اندازه دانه کمتر و دمای واجذب پایین‌تری نسبت به نانوکامپوزیت‌های MgH_2-10wt% Ta_2O_5 می‌باشند.

٤. مقدار کرنش شبکه در نمونه‌های کامپوزیتی در بالاترین مقدار خود به ۲ درصد برای نمونه نانوکامپوزیتی -MgH_2 10wt% Ta2O5 با زمان آسیاکاری ۳ ساعت، رسید که این مقدار برای هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در بیشترین مقدار به ۰/۸۵ درصد پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری رسیده بود.

۵. آسیاکاری نانوکامپوزیت حاوی ترکیب Ta_2O_5 نسبت به هیدرید خالص، کاهش شدیدی در اندازه ذرات را نشان

می‌دهد. اما در خود نمونه‌های نانوکامپوزیتی، افزایش زمان آسیاب تغییر قابل توجهی بر اندازه ذرات ندارد.

۶. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۵ ساعت در نمونه‌های MgH_2-10wt% Ta_2O_5، اندازه دانه به مقدار جزیی کاهش می‌یابد اما به دلیل تشکیل مقدار قابل توجهی از فاز MgO، با تأثیر منفی بر خواص هیدروژنی، باعث افزایش دمای واجذب هیدروژن می‌شود.

۷. با افزایش زمان آسیاکاری در نمونه‌های MgH_2-20wt% Ta_2O_5، اندازه دانه نسبت کامپوزیت‌های MgH_2-10wt% Ta_2O_5 کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهند و همچنین تشکیل فاز $TaH_{0.48}$ با تأثیر مثبت بر خواص هیدروژنی، باعث کاهش دمای واجذب می‌شود.

مراجع

1. G. Lianga, J. Huotb, S. Boilyb, A. Van Nestea, and R. Schulzb, "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2–Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni)$_2$ systems", *Journal of Alloys and Compounds.*, Vol. 292, No.1, pp. 247-252, (1999).
2. Y. H. Zhanga, Z. C. Liu, B. W. Li, H. Z. Ma, S. H. Guo, and X. L. Wang, "Structure and electrochemical performances of $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ (x = 0‑0.4) electrode alloys prepared by melt spinning", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No.1, pp. 427-434, (2010).
3. W. B. Fang, W. Fang, and H. F. Sun F, "Preparation of high-strength Mg–3Al–Zn alloy with ultrafine-grained microstructure by powder metallurgy", *Powder Technology*, Vol. 212, No.1, pp. 161-165, (2012).
4. P. Maurizio, and P. Rinaldo, "Recent advances in hydride chemistry", 531, (2001).
5. H. Simchi, A. Kaflou, and A. Simchi , "Synergetic effect of Ni and Nb_2O_5 on dehydrogenation properties of nanostructured MgH_2 synthesized by high-energy mechanical alloying", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No.18, pp. 7724-7730, (2009).
6. R. A. Varin, T. Czujko, and S. Wronski, "Nanomaterial for Solid State Hydrogen Storage", Springer, (2009).
7. S. H. Hong, Y. S. Na, S. N. Kwon, I. S. Bae, and M. Y. Song, "Preparation and hydrogen-storage properties of 90(Mg–23.5Ni)–10Ta_2O_5 alloy by melt spinning and oxide addition", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 465, No.1-2, pp. 512-516, (2008).
8. J. K. Young, H. L. Seong, R. M. Daniel, and Y. S. Myoung, "Development of a Mg-based hydrogen-storage material by addition of Ni and NbF5 via milling under hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, No.35, pp. 11908-11916, (2015).
9. M. W. Rahman, S. Livraghi, F. Dolci, M. Baricco, and E.Giamello, "Hydrogen sorption properties of Ternary Mge-Nb-O phases synthesized by solidestate reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No.13, pp. 7932-7936, (2011).
10. M. Nete, W. Purcell,and J. T. Nel, "Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange", *Hydrometallurgy*, Vol. 173, pp. 192-198, (2017).
11. Y. Zhu, F. Yu, Y. Man, Q. Tian, U. He, and N. Wu, "Preparation and performances of nanosized Ta2O5 powder photocatalyst", *Journal of solid State Chemistry*, Vol. 178, No.1, pp. 224-229, (2005).

12. Z. P. Li, B. H. Liu, K. H. Arai, N. Morigasaki, and S. Suda, "Protide compounds in hydrogen storage systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356, pp. 469-474, (2003).
13. H. Gasan, O. Celik, N. Aydinbeyli, and Y. Yaman, "Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride", *Journal of hydrogen energy*, Vol. 37, No.2, pp. 1912-1918, (2012).
14. R. A. Varin, Czujko T. Czujko, and Z. Wronski, "Particle size, grain size and ɣ -MgH_2 effects of desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride procedded by controlled mechanical milling", *Nanotechnology*, Vol. 17, No.15, pp. 3856-3865, (2006).
15. G. K. Williamson, and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, No.1, pp. 22-31, (1953).
16. A. Motavalli, and M. Rajabi, "Catalytic effect of melt-spun Ni_3FeMn alloy on hydrogen desorption properties of nanocrystalline MgH_2 synthesized by mechanical alloying", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 39, Vol. 30, pp. 17047-17053, (2014).
17. N. Mahmoudi, A. Kaflou, and A. Simchi, "Hydrogen desorption properties of MgH2–TiCr1.2Fe0.6 nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No.10, pp. 4604-4608, (2011).
18. V. Khodaparast, M. Rajabi, "Hydrogen Desorption Properties of MgH2-5 Wt% Ti-Mn-Cr Composite via Combined Melt Spinning and Mechanical Alloying", *Procedia Materials Science*, Vol. 11, pp. 611–615, (2015).
19. A. Simchi, "Desorption properties of nanoctructured MgH_2", Euro PM2008, Mannhein, (2008).
20. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujji, "Catalytic effect of Nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH_2 prepared by mechanical milling", *Journal of Physical chemistry*, Vol. 109, No. 15, pp. 7188-7194, (2005).
21. E. Callini, and R. Ahuja, "Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review", *International Journal of hydrogen energ*, Vol. 41, No. 32, pp. 14404-14428, (2016).
22. S. R. Ovshinsky, "Materials and Technology for Hydrogen Economy", Symposium Proceedings, 801, (2003).
23. M. Jangir, A. Jain, S. Yamaguch, T. Ichikawa, Ch. Lal, and I. P. Jain, "Catalytic effect of TiF_4 in improving hydrogen storage properties of MgH_2", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No.32, pp. 14178-14183, (2016).
24. M. Polanski, J. Bystrzycki, and T. Polcinski, "The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH_2) without and with Cr_2O_3 nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No.7, pp. 1859-1867, (2008).
25. L. ChitsazKhoyi, Sh. Raygan, and M. Pourabdoli, "Mechanical milling of Mg, Ni and Y powder mixture and investigating the effects of produced nanostructured $MgNi_4Y$ on hydrogen desorption properties of MgH_2",

international journal of hydrogen energy, Vol. 38, No.16, pp. 6687-6693, (2013).

26. G. Liang, "Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 370, No.1-2, pp. 123-128, (2004).
27. K. Daisuke, S. Tetsuo, K. Naoyuki, U. Atsushi, and T. Shigeo, "Synthesis of FCC Mg–Ta hydrides using GPa hydrogen pressure method and their hydrogen-desorption properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, No.1-2, pp. 306-310, (2008).
28. T. Manju, and K. Nagaiyar, "Effect of aluminum on hydrogen absorption kinetics of tantalum", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 623, pp. 121-126, (2015).
29. C. X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, and Z. X. Guo, "Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 29, No.1, pp. 73-80, (2004).
30. N. Hanada, T. Ichikawa, Sh. Orimo, and H. Fujii, "Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 366, No.1-2, pp. 269-273, (2004).
31. M. S. Yahya, N. N. Sulaiman, N. S. Mustafa, F.A. Halim Yap, and M. Ismail, "Improvement of hydrogen storage properties in MgH_2 catalysed by K_2NbF_7 ", *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 43, No. 31, pp. 14532-14540, (2018).